

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

008359565 **Image available**

WPI Acc No: 1990-246566/199032

XRAM Acc No: C90-106492

XRPX Acc No: N90-191452

Electrode-less plasma reactor for treating substrate - comprises an RF generator with plasma confining space mounted on reaction chamber contg. substrate

Patent Assignee: UNIV MICHIGAN STATE (UNMS)

Inventor: ASMUSSEN J; REINHARD D K

Number of Countries: 017 Number of Patents: 010

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
US 4943345	A	19900724	US 89328017	A	19890323	199032	B
EP 388800	A	19900926	EP 90104938	A	19900815	199039	
CA 2008926	A	19900923				199050	
✓ JP 2282482	A	19901120	JP 9059820	A	19900309	199101	
ES 2018129	A	19910401				199119	
CA 2008926	C	19940329	CA 2008926	A	19900130	199418	
JP 2553947	B2	19961113	JP 9059820	A	19900309	199650	
EP 388800	B1	19961227	EP 90104938	A	19900315	199705	
DE 69029480	E	19970206	DE 629480	A	19900315	199711	
			EP 90104938	A	19900315		
ES 2018129	T3	19970501	EP 90104938	A	19900315	199724	

Priority Applications (No Type Date): US 89328017 A 19890323

Cited Patents: 3.Jnl.Ref; A3...9127; EP 152511; EP 90586; NoSR.Pub; US 4767608; WO 8707760

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

EP 388800	A				
-----------	---	--	--	--	--

Designated States (Regional): AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI LU NL SE

JP 2553947	B2	12	C23C-016/50	Previous Publ. patent JP 2282482
------------	----	----	-------------	----------------------------------

EP 388800	B1	E	21	H01J-037/32
-----------	----	---	----	-------------

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LI LU NL SE

DE 69029480	E		H01J-037/32	Based on patent EP 388800
-------------	---	--	-------------	---------------------------

ES 2018129	T3		H01J-037/32	Based on patent EP 388800
------------	----	--	-------------	---------------------------

CA 2008926	C		C23C-016/48	
------------	---	--	-------------	--

Abstract (Basic): US 4943345 A

Appts. for exposing a substrate to an excited species from a plasma comprises: a chamber (21) contg. a substrate (17); an if. generator (10) mounted on the chamber having a metallic coupler (12) in a hollow cavity or waveguide (10); a plasma generating and confining space (13) with a gas inlet (19); and an aperture (16) which opens out from the space towards the substrate to provide a restricted flow of excited species from the plasma space to the substrate.

USE/ADVANTAGE - In depositing thin films e.g. diamond on the substrate or in etching the substrate. Appts. provides a high degree of

control so that large area films can be deposited with high uniformity
at a good rate in a simple and economical operation. (16pp Dwg.No.1/7)

Title Terms: ELECTRODE; LESS; PLASMA; REACTOR; TREAT; SUBSTRATE;
COMPRISE; RF; GENERATOR; PLASMA; CONFINE; SPACE; MOUNT; REACT;
CHAMBER; CONTAIN; SUBSTRATE

Derwent Class: L03; M13; P42; P78; U11

International Patent Class (Main): C23C-016/48; C23C-016/50; H01J-037/32

International Patent Class (Additional): B01J-019/08; B05D-003/02;

B44C-001/22; C23C-016/52; H05H-001/46

File Segment: CPI; EPI; EngPI

⑫ 公開特許公報(A)

平2-282482

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)11月20日

C 23 C 16/50
B 01 J 19/08H 8722-4K
6345-4G

審査請求 有 請求項の数 38 (全14頁)

⑮ 発明の名称 プラズマ反応器装置及び物質処理法

⑯ 特 願 平2-59820

⑰ 出 願 平2(1990)3月9日

優先権主張 ⑱ 1989年3月23日 ⑲ 米国(US) ⑳ 328,017

㉑ 発 明 者 ジェス アスムセン アメリカ合衆国、48864 ミシガン州、オケモス、バイスロ
イ 3811㉒ 発 明 者 ドニー ケイ ライン アメリカ合衆国、48823 ミシガン州、イースト ランシ
ハード ング、マーシャル ストリート 526㉓ 出 願 人 ミシガン・ステート・ アメリカ合衆国、48824 ミシガン州、イースト ランシ
ユニバーシティ グ (番地の表示なし)

㉔ 代 理 人 弁理士 石原 芳朗

明 細 書

1 発明の名称

プラズマ反応器装置及び物質処理法

2 特許請求の範囲

1 無電極プラズマによつて生成される励起種
に対し被処理物質をさらすための反応器装置であ
つて、

(a). 被処理物質を取囲む閉鎖空間を形成する反
応チャンバー手段、

(b). この反応チャンバー手段上に設置された無
線周波数波発生手段であつて、無線周波数波
用の空洞または導波管を有する金属製の結合
器手段と同調手段とを備え、結合器手段が開
口を有し該開口の長手軸線が被処理物質を向
くようにされている無線周波数波発生手段、

(c). プラズマを発生させるべき空間を両端間に
有するプラズマ閉込め手段であつて、上記長
手軸線まわりに配置して上記結合器手段内で
支持され、プラズマに転換すべき気体の導入
手段を有するプラズマ閉込め手段、及び

(d). このプラズマ閉込め手段における反応チャ
ンバー側の端に配置されたアパーチャー手段
であつて、プラズマ閉込め手段内の空間の断
面横よりも断面横を小とし反応チャンバー内
へのプラズマからの励起種の流れを制限する
アパーチャー手段

を備え、プラズマがプラズマ閉込め手段内の空間
で創生され、このプラズマからの励起種がアパー
チャー手段を通過して反応チャンバー手段中に入り
被処理物質に当たるようにされており、装置操
働中にプラズマ閉込め手段内の空間中でのプラズ
マの位置を調整可能とするプラズマ位置調整手段
を設けてある装置。

2 無線周波数波発生手段が結合器手段または
導波管への入力電力を調整可能に構成され、気体
の導入手段が気体の流量を調整可能に構成されて
いて、これによつて被処理物質にあたる励起種を
変更しうるようにされている、請求項1に記載の
装置。

3 無線周波数波発生手段をプラズマ閉込め手

段及びアパーチャー手段と共に2個以上、その各長手軸線がホルダー手段上にのせた被処理物質を向くようにチャンバー手段上に配置して設けてある、請求項1に記載の装置。

4 各無線周波数波発生手段が入力電力を調整可能であり各気体導入手段が気体の流量を調整可能であつて、各アパーチャー手段に異なつた状態の励起種を得ることができるようにされた請求項3に記載の装置。

5 無線周波数波発生手段を2個設けてあり、これらの発生手段の軸線が約10°から170°の間の角度をなすと共にそれぞれ被処理物質を向くようにされた請求項3に記載の装置。

6 前記角度が約45°である、請求項5に記載の装置。

7 前記アパーチャー手段がノズルである、請求項1に記載の装置。

8 プラズマ閉込め手段が横断面形状円形の管である、請求項1に記載の装置。

9 励起種で処理するため反応チャンバー内に

閉込め手段、及び④このプラズマ閉込め手段における反応チャンバー側の端に配置されたアパーチャー手段であつて、プラズマ閉込め手段内の空間の断面積よりも断面積を小とし反応チャンバー内へのプラズマからの励起種の流れを制限するアパーチャー手段、を備え、プラズマがプラズマ閉込め手段内の空間で創生され、このプラズマからの励起種がアパーチャー手段を通過して反応チャンバー手段中に入り被処理物質に当たるようにされた装置を用意し、

(b). 上記導入手段からプラズマ閉込め手段中に気体状物質を導入してプラズマを形成させ、

(c). 上記装置の稼働中に該装置に設けられたプラズマ位置調整手段を用いてプラズマ閉込め手段内の空間中でのプラズマの位置を調整し、上記アパーチャー手段からの励起種に対し被処理物質をさらす、

ようにした方法。

13 必要に応じて加熱または冷却する被処理物質

被処理物として粒状固体物質を導入するためのポート手段を設けてある、請求項1に記載の装置。

10 前記同調手段を前記空洞内に設けてある、請求項1に記載の反応装置。

11 前記同調手段を前記空洞または導波管の外側に設けてある、請求項1に記載の装置。

12 無線電プラズマからの励起種に対し被処理物質をさらして処理する方法であつて、

(a). ①被処理物質を取囲む閉鎖空間を形成する反応チャンバー手段、②この反応チャンバー手段上に設置された無線周波数波発生手段であつて、無線周波数波用の空洞または導波管を有する金属製の結合器手段と同調手段とを備え、結合器手段が開口を有し該開口の長手軸線が被処理物質を向くようにされている無線周波数波発生手段、③プラズマを発生させるべき空間を両端間に有するプラズマ閉込め手段であつて、上記長手軸線まわりに配置して上記結合器手段内で支持され、プラズマに転換すべき気体の導入手段を有するプラズマ

上に励起種から形成される固体物質を析出させる、請求項12に記載の方法。

14 被処理物質を励起種によりエッチングする、請求項12に記載の方法。

15 無線周波数波発生手段をプラズマ閉込め手段及びアパーチャー手段と共に2個以上、その長手軸線がそれぞれホルダー手段上にのせた被処理物質を向くように配置して反応チャンバー⁽⁴²⁾上に設置してある装置を用い、上記した各無線周波数波発生手段を同時に作動させる請求項12に記載の方法。

16 励起種から形成される固体物質を被処理物質上に析出させる、請求項15に記載の方法。

17 各プラズマ閉込め手段の気体導入手段から異なつた気体を導入する、請求項16に記載の方法。

18 2個の無線周波数波発生手段を備えた装置を用い、一方の気体導入手段から水素を、他方の気体導入手段から炭素含有有機化合物を、それぞれ導入し、被処理物質付近で励起種を合流させて

被処理物質上にダイヤモンド或はダイヤモンド状の薄膜を析出させる、請求項17に記載の方法。

19. プラズマ閉込め手段中の気体圧力を反応チャンバー手段内の気体圧力の少なくとも2倍とする、請求項18に記載の方法。

20. 反応チャンバー手段内の気体圧力を少なくとも 10^{-6} トルとする、請求項19に記載の方法。

21. 反応チャンバー手段内の圧力を約20トルから1気圧、プラズマ閉込め手段内の圧力を約40トルから2気圧とする、請求項12に記載の方法。

22. 粒状固体物質を被処理物質として反応チャンバー手段内に導入して励起種により処理する、請求項12に記載の方法。

23. プラズマにより生成される励起種から基板上に物質を析出させるための反応器装置であつて、

(a). 物質を析出させるべき基板を支持するためのホルダー手段、

(b). このホルダー手段を取囲むと共に支持し、基板のまわりに閉鎖された空間を形成する反応チャンバー手段、

(c). この閉込め手段に配置され上記第1の直径よりも小さな直径の透孔を備えていて、閉込め手段から反応チャンバー手段内へ移動する気体プラズマ流を制限するノズル手段、

を備え、上記空洞内で上記可動プレート手段を移動させることによつて閉込め手段中でプラズマをノズル手段に隣接位置せしめるように構成され、プラズマからの励起種がノズル手段を通過して反応チャンバー手段中に入り基板に当たるようにされている装置。

24. 無線周波数波発生手段が前記結合器手段への入力電力を調整可能に構成され、前記導入手段が気体の流量を調整可能に構成されていて、これにより基板に当たる励起種を変更可能としてある、請求項23に記載の装置。

25. 無線周波数波発生手段を閉込め手段及びノズル手段と共に2個以上、その各長手軸線が基板を向くように配置して反応チャンバー手段⁽⁵²⁾上に設置してある、請求項23に記載の装置。

26. 無線周波数波発生手段が前記結合器手段へ

(d). この反応チャンバー手段の外周に設置されている無線周波数波発生手段であつて、基板に向けた長手軸線とこの長手軸線のまわりに配置された面をもち無線周波数波を閉込めるための空洞を備える金属製の結合器手段と、上記長手軸線に対し直交させて配置されて上記空洞の一端を閉鎖しており上記面と接触しつつ上記長手軸線に沿い可動である可動プレート手段と、この可動プレート手段と間隔をあけて配置され上記空洞の他端を閉鎖している他のプレート手段とを備え、上記結合器手段が上記した両プレート手段の1つを上記長手軸線に沿つて貫通する少なくとも1個の開口を有するものとされている無線周波数波発生手段、

(d). プラズマを発生させるべき第1の直径の空間を有し上記長手軸線に沿つて上記結合器手段中に配置された閉込め手段であつて、プラズマに転換すべき気体を導入するための導入手段を有する閉込め手段、

の入力電力を調整可能に構成され、前記導入手段が気体の流量を調整可能に構成されていて、これにより基板に当たる励起種を変更可能としてある、請求項25に記載の装置。

27. 反応チャンバー手段が、無線周波数波発生手段を該発生手段の軸線が約 10° から 170° の間の角度をなすと共に該軸線がそれぞれ基板を向くようにして支持するカバー手段を備えている、請求項25に記載の装置。

28. 前記角度が約 45° である、請求項27に記載の装置。

29. 反応チャンバー手段上に2個の無線周波数波発生手段を、その各軸線が基板を向くように配置して据付けてある、請求項25に記載の装置。

30. 2個の無線周波数波発生手段の軸線間の角度を約 45° に設定してある、請求項29に記載の装置。

31. プラズマによつて生成される励起種から基板上に物質を析出させる方法であつて、

(a). ①物質を析出させるべき基板を支持するた

めのホルダー手段、②このホルダー手段を取囲むと共に支持し、基板のまわりに閉鎖された空間を形成する反応チャンバー手段、③この反応チャンバー手段の外部に設置されている無線周波数波発生手段であつて、基板に向けた長手軸線とこの長手軸線のまわりに配置された面をもち無線周波数波を閉込めるための空洞を備える金属製の結合器手段と、上記長手軸線に対し直交させて配置されて上記空洞の一端を閉鎖しており上記面と接触しつつ上記長手軸線に沿ひ可動である可動プレート手段と、この可動プレート手段と間隔をあけて配置され上記空洞の他端を閉鎖している他のプレート手段とを備え、上記結合器手段が上記した両プレート手段の1つを上記長手軸線に沿つて貫通する少なくとも1個の開口を有するものとされている無線周波数波発生手段、④プラズマを発生させるべき第1の直径の空間を有し上記長手軸線に沿つて上記結合器手段中に配置された閉込め手段であつて、

波数波発生手段を、その各長手軸線が基板を向くように配置して設置してある装置を用い、各無線周波数波発生手段の閉込め手段中に導入手段から異なつた気体を導入して各閉込め手段中で異なつたプラズマを発生させ、これらのプラズマを基板付近で合流させて基板上に固体物質を析出させる、請求項31に記載の方法。

33. 2個の無線周波数波発生手段を備えた装置を用い、一方の閉込め手段中で気体状水素のプラズマを、他方の閉込め手段中で気体状低分子量炭化水素のプラズマを、それぞれ発生させて、基板上にダイヤモンド或はダイヤモンド状の薄膜を析出させる、請求項32に記載の方法。

34. 反応チャンバー手段内の圧力 10^{-6} トル以下とし、導入手段内の圧力を反応チャンバー手段内の圧力の少なくとも2倍とする、請求項32に記載の方法。

35. 閉込め手段内の気体圧力を反応チャンバー手段内の気体圧力の少なくとも2倍とし、反応チャンバー手段内の気体圧力を約20トルから1気

プラズマに転換すべき気体を導入するための導入手段を有する閉込め手段、⑤この閉込め手段に配置され上記第1の直径よりも小さな直径の透孔を備えていて、閉込め手段から反応チャンバー手段内へ移動する気体プラズマ流を制限するノズル手段を備え、上記空洞内で上記可動プレート手段を移動させることによつて閉込め手段中でプラズマをノズル手段に隣接位置させうるよう構成され、プラズマからの励起種がノズル手段を通過して反応チャンバー手段中に入り基板に当たるようにされている装置を用意し、

(b). 上記導入手段から閉込め手段中に気体状物質を導入してプラズマを形成させ、

(c). 上記装置の稼働中に上記可動プレート手段を用いて閉込め手段内でのプラズマの位置を調整し、ノズル手段からの励起種を基板にさらして該基板上に物質を析出させる、

ようにした方法。

32. 反応チャンバー手段上に2個以上の無線周

波、閉込め手段内の気体圧力を約40トルから2気圧とする、請求項32に記載の方法。

36. 基板に対し被膜を施すための装置であつて、プラズマを導出するアーチャー手段を有するプラズマ閉込め手段、

このプラズマ閉込め手段中に気体を導入するための気体導入手段、

プラズマ閉込め手段をマイクロ波エネルギーで励起させて該閉込め手段中でプラズマ放電を生じさせる励起手段、

プラズマ閉込め手段中での放電位置を調整するための調整手段、及び

プラズマ放電からのプラズマを基板に対し供給するための供給手段、

を備えた装置。

37. プラズマ閉込め手段と励起手段とが相対的に可動とされている、請求項36に記載の装置。

38. プラズマ閉込め手段中でのプラズマの位置を調整するために前記調整手段を複数個設けてある、請求項36に記載の装置。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は改良されたプラズマ反応器装置、特にプラズマ用の閉鎖空間の周りに同調可能であつて無電極の無線周波数波空洞を備える装置、及びプラズマを通過させるアパーチャーないし制限開口によつてプラズマ用の閉鎖空間と距てられている反応チャンバー内においてプラズマからの励起種により物質ないし基板を処理する方法に、関するものである。特にこの発明は、閉鎖空間中でのプラズマの位置を該装置稼働中に種々の手段によつて調整できることとしてある装置に関する。

〔従来の技術〕

アスムセン (Asmussen) 等に附与された米国特許 № 4,507,588、№ 4,585,668、№ 4,727,293、№ 4,630,566 及び № 4,691,662 は、無電極ディスク状プラズマを発生させる方法と装置を開示している。これらの特許に係る方法と装置は概く良好に作用するものであり、Proceedings of the IEEE 62, 109-117 (1974) に記載されているような長尺

が記載されている。本装置は、低分子量の気体 (N_2 または He) を用いて推力を発展させるためにノズルを用いている。本装置を何らかの物質処理に利用するようなことは、記載されていない。

プラズマの一つの重要な用途は、ダイヤモンド或はダイヤモンド状の薄膜を析出させることにある。このようなプラズマ析出法による薄膜生成は例えばキャーン (Cann) に附与された米国特許 № 4,471,003、№ 4,682,564 及び № 4,487,162、アイゼンバーグ (Aisenberg) に附与された米国特許 № 3,961,103、ベンカタラマノン (Venkataraman) 等に附与された米国特許 № 4,647,512、カールソン (Carlson) 等に附与された米国特許 № 4,060,660、オブシンスキイ (Ovshinsky) 等に附与された米国特許 № 4,663,183、エツコーン (Etzkorn) 等に附与された米国特許 № 4,728,529、及びカモ (Kamo) 等に附与された米国特許 № 4,434,188 に開示されている。これらの特許のうちのいくつかは DC アーク電極によつて創生されるプラズマについて述べているが、同電極は基板上の被膜等を汚染する。この電極はまた、

石英管中で形成されるより一般的なプラズマと同様に本発明においても利用できるものである。

上述の特許及び文献は従来技術を詳細に記載している。これらの従来例の何れにおいても、プラズマ閉込め手段の周りの空洞内でマイクロ波或は他の無線周波数波を同調させるために摺動短絡子或は他の同調手段を使用している。摺動短絡子は、非金属製で無線周波数波に対し透明 (透過性) であるプラズマ閉込め手段 (例えば石英より成る。) の外部に設けられている。無線周波数波は空洞内で普通、反射電力が零でありマイクロ波が空洞内で共鳴し整合されるように、同調せしめられる。無線周波数波の導波管を用いることもできる。この場合にはマイクロ波が導波管中を伝搬している。入射波があり、プラズマ放電で波が反射せしめられる。対照的に空洞印加器は、プラズマ放電に入射する共振定常波をもつ (Q が高い。)。

J. of Propulsion and Power 3, 136-144 (1987) 及び Applied Physics Lett. 44, 1014-1016 (1984) には、推進装置

稼働寿命を減少させ、保守の必要性を高める。クリハラ (Kurihara) 等も Appl. Phys. Lett. 52, 437-438 (1988) において、本用途への DC アークプラズマの利用について述べている。カモ (Kamo) 等は改良された無電極プラズマについて述べている。またカモ等 (M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto, and N. Setaka: Journal of Crystal Growth 62, 642-644 (1983)) は、代表的な装置を示している。本装置では、ダイヤモンド膜を形成すべき基板を含む石英管中に水素及びメタンを供給する。2.45 GHz のマイクロ波エネルギーをチャンバー内に、石英管中でのマイクロ波プラズマを形成するために導波管を通して伝搬する。メタンが遊離基と C 及び H のイオンとに解離され化学蒸着が得られることによつて、基板上での膜成長が達成される。この装置を用いてシリコンウエーハ上にダイヤモンド粒子を、メタン 1-3 名、マイクロ波電力 300-700 W、全圧力が約 10-100 Torr といつた条件下で形成している。基板は 800-1000 °C の温度に達し

た。無電極性のものでありダイヤモンド或はダイヤモンド状の被膜を広い表面積に高析出割合で生成しうる方法と装置が、必要とされている。

マツモト (Matsumoto) 等に附与された米国特許 № 4767,608 は、ダイヤモンド薄膜を析出させるためにアパーチャーを通して供給されるプラズマの利用について述べている。装置の稼働中にアパーチャーに対し相対的にプラズマの位置或は寸法を調整するようなことは、何らなされていない。そのため装置が不安定であり、広範囲の処理条件に対し適合させえない。

ダイヤモンドの特質としては極めて高い硬度、極めて高い熱伝導性、光学的な透過性、高電気抵抗、及び痕跡量の不純物をドーピングすることによつて得られる半電導性がある。ダイヤモンド膜の用途の一部として、次のようなものがある。反射防止膜、レーザー・ウィンドウ、摩擦学的用途 (硬質面、長寿命軸受等)、エレクトロニクパッケージング及びエレクトロニクパシメーション、熱だめ、電氣的アイソレーション、高温電子素子、

ギーで励起させて該閉込め手段中でプラズマ放電を生じさせる励起手段、プラズマ閉込め手段中での放電位置を調整するための調整手段、及びプラズマ放電からのプラズマを基板に対し供給するための供給手段を備える。

またこの発明は無電極プラズマによつて生成される励起種に対し被処理物質をさらすための反応器装置に係り、この反応器装置は、

- (a). 被処理物質を取囲む閉鎖空間を形成する反応チャンバー手段、
- (b). この反応チャンバー手段上に設置された無線周波数波発生手段であつて、無線周波数波用の空洞または導波管を有する金属製の結合器手段と同調手段とを備え、結合器手段が開口を有し該開口の長手軸線が被処理物質を向くようにされている無線周波数波発生手段、
- (c). プラズマを発生させるべき空間を両端間に有するプラズマ閉込め手段であつて、上記長手軸線まわりに配置して上記結合器手段内で支持され、プラズマに転換すべき気体の導入

マイクロ波及び電波素子、低ノイズUV検知器。このように並みはずれた特性の組合せに係る用途からして、ダイヤモンド膜の製造が強く望まれている。

〔発明課題〕

したがつてこの発明の目的とするところは、プラズマからの励起種によつて物質ないし基板を処理するための新規な方法と装置を提供するにある。この発明はまた膜或は被膜、例えばダイヤモンド薄膜、を迅速に、且つ、広い表面上に均一に析出させる方法と装置を提供することも、目的とするものである。さらにこの発明は容易に実施できる方法と単純で経済的に製作及び利用可能である装置を、提供することも課題とする。

〔一般的説明〕

この発明は基板に対し被膜を施すための装置に係り、この装置はプラズマを導出させるアパーチャー手段を有するプラズマ閉込め手段、このプラズマ閉込め手段中に気体を導入するための気体導入手段、プラズマ閉込め手段をマイクロ波エネルギー

手段を有するプラズマ閉込め手段、及び

- (d). このプラズマ閉込め手段における反応チャンバー側の端に配置されたアパーチャー手段であつて、プラズマ閉込め手段内の空間の断面積よりも断面積を小とし反応チャンバー内へのプラズマからの励起種の流れを制限するアパーチャー手段、

を備え、プラズマがプラズマ閉込め手段内の空間で創生され、このプラズマからの励起種がアパーチャー手段を通過して反応チャンバー手段中に入り被処理物質に当たるようにされており、装置稼働中にプラズマ閉込め手段内の空間中でのプラズマの位置を調整可能とするプラズマ位置調整手段を設けてあるものに構成される。

さらにこの発明は無電極プラズマからの励起種に対し被処理物質をさらして処理する方法に係り、この方法は、

- (a). ①被処理物質を取囲む閉鎖空間を形成する反応チャンバー手段、②この反応チャンバー手段上に設置された無線周波数波発生手段で

あつて、無線周波数波用の空洞または導波管を有する金属製の結合器手段と同調手段とを備え、結合器手段が開口を有し該開口の長手軸線が被処理物質を向くようにされている無線周波数波発生手段、③プラズマを発生させるべき空間を両端間に有するプラズマ閉込め手段であつて、上記長手軸線まわりに配置して上記結合器手段内で支持され、プラズマに転換すべき気体の導入手段を有するプラズマ閉込め手段、及び④このプラズマ閉込め手段における反応チャンバー側の端に配置されたアパーチャー手段であつて、プラズマ閉込め手段内の空間の断面積よりも断面積を小とし反応チャンバー内へのプラズマからの励起種の流れを制限するアパーチャー手段、を備え、プラズマがプラズマ閉込め手段内の空間で創生され、このプラズマからの励起種がアパーチャー手段を通過して反応チャンバー手段中に入り被処理物質に当たるようにされた装置を用意し、

しい。

プラズマは高圧領域で形成され、析出は低圧領域で起る。本発明の装置と方法は例えばアパーチャー手段の寸法、気体流量及び入力電力を変更することによつて広範囲の実験条件に適合させえ、異なつた組合せの放電条件、したがつて異なつた励起種及び基板への析出条件を得させる。アパーチャー手段は可変のものとする。

「励起種 (excited species)」とは電子及び励起状態のイオンと遊離基を意味する。励起種はアパーチャーを通過して基板に当たり、基板に一定の効果を生じさせる。

「アパーチャー (aperture)」とは、プラズマが創生される閉鎖空間を物質が処理されるチャンバー中へ導く連通断面積を絞る何らの開口を意味する。「ノズル (nozzle)」手段とは、上記チャンバー中へのプラズマ流れを制限し誘導するアパーチャーを意味する。本発明の目的のためにどのようなアパーチャーも利用可能である。

基板その他の被処理物質は反応チャンバー内に

(b). 上記導入手段からプラズマ閉込め手段中に気体状物質を導入してプラズマを形成させ、

(c). 上記装置の稼働中に該装置に設けられたプラズマ位置調整手段を用いてプラズマ閉込め手段内の空間中でのプラズマの位置を調整し、上記アパーチャー手段からの励起種に対し被処理物質をさらす、

ように構成される。

閉込め手段中の空間内でプラズマを位置調整する「位置調整手段 (positioning means)」とは、空洞内に設けられていて無線周波数波の同調手段としても機能する摺動短絡子、結合器手段に対し相対的に可動であるプラズマ閉込め手段、及び/またはプラズマの寸法或は形状を変更するように結合器手段内のエネルギーレベルを変更する手段を用いることができる。この位置調整手段によつてプラズマ閉込め手段中の空間内でボール状或は円盤状のプラズマの位置を調整でき、また同プラズマの寸法を拡大したり縮小したりできる。プラズマはアパーチャー手段に隣接位置させるのが望ま

析出、エッチング、酸化、及び他の表面処理のために設けることができる。被処理物質は支持具上にのせることもできるし、粒状のものであつてもよい。

基板を加熱支持具上にのせることもできる。支持具は約100°-1000℃の間の温度に加熱できる。基板を冷却することも可能である。

同調手段、結合器手段及び閉込め手段は各種の構造のものでありうる。1つの利用可能な構造は、ホワイトヘア (Whitehair) 及びアスムセン (Asmussen) により Applied Phys. Lett. 10, 1014-1016 (1984) に記載されているスラスト (thruster) 類似のものである。

〔図面の説明〕

第1図はこの発明に従つたプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、プラズマ15は一封封止の円筒状石英管13内でノズル16に隣接した位置で閉込められ、基板17は反応チャンバー21内で任意に加熱可能である支持具18上にのせられており、装置の稼働中にプラズマ15を位

位調整するための摺動短絡子11が設けられている。第1A図は第1図の1A-1A線に沿って切断してみた断面を面している。

第2図はこの発明の第2の実施例に係るプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、プラズマ15aをノズル16に隣接位置させて閉込めるための石英製半球体22、反応チャンバー21内で支持具18上にのせられている基板17、及び装置の稼働中にプラズマ15aを位置調整するための摺動短絡子11が示されている。第2A図は第2図の2A-2A線に沿って切断してみた断面を面している。

第3図はこの発明の第3の実施例に係るプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、プラズマ31をノズル32に隣接位置させて閉込める石英管30、反応チャンバー35内で支持具34上にのせられている基板33、及び装置の稼働中にプラズマ31を同調させるための摺動短絡子37を示している。第3A図は第3図の3A-3A線に沿って切断してみた断面を面している。

とした場合を示している。

第6図はこの発明の第6の実施例に係るプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、管80が石英製支承具81内で軸線d-dに沿い、管80内のプラズマ82の位置調整のために摺動可能であり、また空洞箱85を軸線d-dに沿い移動せしめる構造を示している。第6A図は第6図の6A-6A線に沿って切断してみた断面を面している。

第7図はこの発明の第7の実施例に係るプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、管90内でプラズマ94を位置調整する2個の摺動短絡子92、93を示している。第7A図は第7図の7A-7A線に沿って切断してみた断面を面している。

〔明細な説明〕

第1図及び第1A図は金属製のマイクロ波空洞箱10を示しており、この空洞箱10は図10と接触する金属製の接触子11aを有する金属製の摺動短絡子なしプレート11を備えている。

第4図はこの発明の第4の実施例に係る装置の模式的な縦断正面図で、反応チャンバー58内で任意に加熱可能な支持具60上にのせられた基板59へと向けられているノズル56、57に隣接位置する及プラズマ52、53、及び装置の稼働中にプラズマ52、53を位置調整するための摺動短絡子64、65を示している。第4A図は第4図の4A-4A線に沿って切断してみた断面を面しており、第4B図は摺動短絡子65を用いてノズル57に対し隣接位置させたプラズマ53の位置を示している。

第5図はこの発明の第5の実施例に係るプラズマ反応器装置の模式的な縦断正面図で、TM₀₁₁モードのプラズマ74を閉込める石英管70の軸線c-cに沿って空洞箱75が、管70内でプラズマを位置調整しうるよう可動とされている。第5A図は第5図の5A-5A線に沿って切断してみた断面を面している。第5B図は第5図と同様の装置であるが、管70の上方部での放電を抑制し管70内のプラズマ74をTM₀₁₁モードのもの

空洞箱10の入口10a内には可動プローブ12を配置してある。空洞箱10の底10bは上端封止の円筒状の石英管13を支持している。低圧（約100ミリトル以下）でプラズマ15内に電子サイクロトロン共鳴を閉込め及び／または発生させるための手段として、管13のまわりに磁石14を設けることができる。低圧ではプラズマが管13中に充満する。高圧ではプラズマが図示のように、円盤またはボール状の形状をとる。プラズマ15は第1図に破線で示したような配向性も持ちうる。ノズル16（石英のようセラミックまたは金属より成る。）が、プラズマ15からの励起電をホルダーなし支持具18上にのせられた基板17方向へと導くために設けられている。気体を充満した半径方向に沿う導管19を、石英管13中に気体を導入するために設けてある。導入気体を誘導するために、孔17bを有する環状リング17aが設けられている。電子サイクロトロン共鳴を創生または増大させるために、1個或は複数個の外周コイル20を空洞箱10のまわり

に設けることができる。基板17は、反応チャンパー21の閉鎖空間21a内に置かれている。

第2図及び第2A図は第1、1A図に図示のものと類似しているが、プラズマ15aを閉込めるために石英製半球体22を使用し磁石を設けていない装置を示している。

第3図及び第3A図は外部整合機構を備えた導波管印加器を示している。気体は、プラズマ31を創生するために用いられる石英管30の導入口30aに導入される。石英管30には、ホルダーないし支持具34上にのせられた基板33に向けられたノズル32を設けてある。基板33は、反応チャンパー35内の空間35a中に閉込められている。プラズマ31は石英管30内で、金属製導波管36中のマイクロ波によつて創生され、導波管36は該管36の内側面36aに対し接触する接触子37aを有する金属製の摺動短絡子37を備えている。導波管36のポート37b、37c、37d中には外部整合スタブ38、39、40を設けてある。スタブ38、39、40と短絡子

37とは、プラズマ負荷導波管を整合及び共鳴状態に同調させるために用いられる。

第1、1A図、第2、2A図及び第3、3A図に図示の各装置において、プラズマ15、15a或は31からのプラズマ励起種はノズル16或は32を通り基板17或は33上へと達し、そこで析出物が形成されるか、或はエッチングにより表面が処理される。封止管13、半球体22或は開放管30は、プラズマ15、15a或は31用の比較的に高圧の空間域15b、15c或は31aを提供する。一方、反応チャンパー21或は35はノズル16或は32を通過する励起種用の比較的に低圧の空間域21a或は35aを提供する。摺動短絡子11はプラズマを管13、半球体22或は開放管30内に、そして好ましくはノズル16或は32に隣接させて、位置付け可能とする1つの手段である。短絡子11はまた、プラズマのモードの同調を可能とする。第1-3図に図示の装置のより詳細な作動は、第4図を参照して述べる以下の説明から理解されよう。

第4図、第4A図及び第4B図に示すようにプラズマ反応器装置は、2つのマイクロ波放電印加器50、51から成る。印加器50は、空洞箱66内の空間66a中を通過しプラズマ52を閉込める管54を含む。印加器51は、空洞箱67内の空間67aを通過しプラズマ53を閉込める管55を含む。管54、55にはそれぞれ、ノズル56、57を装備させてある。マイクロ波を同調させるために空間66a、67a内にはそれぞれ、摺動短絡子64、65を設けてある。空間66a、67a内にマイクロ波を結合するためにそれぞれ、プローブ68、69を設けてある。プラズマ52、53からの励起種はノズル56、57中を通過して共通の低圧反応チャンパー58内に入り、支持具60にのせられている基板59に当たる。印加器50の軸線a-a及び印加器51の軸線b-bはそれぞれ、基板59に向けられている。

印加器50、51はマイクロ波エネルギーを気体中に結合してプラズマ52、53を形成させる。高圧放電領域61、62と低圧反応領域63とが、

ノズル56、57によつて距てられている。装置は励起種を生成し、同励起種は、それが反応表面ないし基板59に到達するまで再結合或は励起解除しないように急冷する反応チャンパー58中へと入る。したがって本装置は、低圧分子線エビタシーのような条件から高圧高速法にまでまたがる高範囲の析出条件に適合させることができる。マイクロプラズマジエツト析出法の特定の例としてはメタン及び水素からのダイヤモンド薄膜の形成があり、本法を実施するとき水素とメタンは別々の印加器50と51に導入される。

導入気体は管54、55を通過して高圧領域61、62に入り、そこからノズル56、57を通過して低圧領域63に入る。マイクロ波エネルギーは同調されたマイクロ波印加器50、51を介し放電気体種中に有効に結合される。高圧領域61、62と低圧領域63間の圧力差はノズル61、62の寸法、気体の種類、及び気体の流量に依存する。印加器50、51中で極く広い圧力範囲にわたつてマイクロ波プラズマ52、53を創生さ

せうることから、気体の流量は10,000 sccm以上から1 sccm以下の範囲で変更される。高流量は高圧(1/2-2気圧)プラズマ52, 53を生成させ、他方、極く低い流量は 10^{-3} Torrのオーダーの低圧プラズマ52, 53を生成させる。したがって本装置は広範囲の析出成は反応条件下で使用できる。これよりして反応チャンパー58中に広範囲の励起種を導入できることになる。

使用方法に従って反応チャンパー58内の圧力も広範囲に変更できる。例えば励起種の平均自由行程がチャンパー58の寸法と対比して長く極く低圧での析出が望まれる場合(MBEのような条件下)であると、極く低流量の小さなノズル56, 57を利用し析出圧力を 10^{-6} Torrのオーダー或はそれより低くする。この場合にはノズル56, 57の直径が1mmより小さくなる。高析出速度を得たい場合には、反応チャンパー58内に比較的高い気体流量と高圧(約1気圧まで)条件が必要となる。2-5mmの直径をもつノズル56, 57を使用することによつて放出圧力を数百Torr

から約2気圧までの範囲内のものとできる。

各印加器50, 51中のプラズマ52, 53は、励起種(すなわち電子、イオン及び励起中性種)がプラズマを出てノズル56, 57を通りチャンパー58内へと入るようにノズル基端開口に近接位置させるのが望ましい。また第4B図に例示するようにプラズマ放電がノズル57の至近位置で行なわれると、管54, 55内を通過する気体の全量がプラズマ52, 53によつて励起されることになる。これによつては気体がプラズマ52, 53の外側を流れるのが阻止され、気体がプラズマ52, 53による励起領域を迂回して反応チャンパー58中へ流出するのが阻止される。プラズマ52或は53を第4B図に図示のように位置付けることによつて、比較的小量のマイクロ波電力源で多数の遊離基を効果的に発生させることができる。プラズマ52, 53中で発生せしめられた励起種はそれがチャンパー58内の低圧領域63中へ迅速に入ることによつて、迅速に急冷されて非平衡組成物を形成する。

第4図は2個の印加器50, 51が(例えば水素及びメタンからの)励起種をチャンパー58中へ注入する装置を示している。しかしながら2種より多い成分を析出させること、或は析出物の均一化とか析出速度を高めることが要求されるような場合には、1個の印加器50或は51中に複数種類の気体(例えば水素と炭素含有化合物)を加えんとか、2個よりも多い印加器を用いるとかも、可能である。逆に両印加器50, 51に単一成分気体を導入するように、用いることもできる。

印加器50, 51の軸線a-a及びb-bは、互に約45°の角度をなすのが望ましい。これらの軸線間の角度は、10°から170°までの範囲内のものとできる。

反応チャンパー58に、気体単独或は粒状物質混合気体を導入するための弁或は栓58b付きのポート手段58aを設けることができる。弁58b付きのポート手段58aは、ノズル中或はノズルに隣接させて設けることもできる(図示せず)。被処理物質をポート手段58aからチャンパー

58内に導入して処理するときは、基板59及び支持具60を取去る。

ダイヤモンド薄膜を形成するときには高析出速度を得るために反応チャンパー58内で 10^{-6} Torrより高い圧力、好ましくは20Torrから1気圧までの間の圧力、が用いられる。領域61, 62の圧力は反応チャンパー58内の圧力の少なくとも2倍、すなわち少なくとも約40Torrから2気圧である。

第5図及び第5A図は処理チャンパー71上に石英管70を、管70とチャンパー71間の真空密封が附与されるようにして据付けてあるプラズマ反応器装置を示している。チャンパー71は、処理すべき物質73用の支持具72を含む。管70の軸線c-cは物質ないし基板73に向けられている。管70は一端にノズル70aを有し、他端に気体導入口70bを有する。管70は円筒状空洞内でTM₀₁₂モードで励起されるプラズマ74を閉込める。励起短絡子77が、管70内でのプラズマ74のモードと位置を決定する。管70は金

成製の空洞箱75によつて囲まれており、空洞箱75は、位置移動中にプラズマ74を管70内の予め選択した位置、好ましくはノズル70aに隣接した位置、に移動させることができるように、位置調整可能とされている。空洞箱75内に無線周波数波を結合するためには、位置調整可能なプローブ76が用いられる。

第5B図は円筒状空洞内で TM_{011} モードで励起されたプラズマ74aの位置を示しており、他の点は全て第5図と同様である。空洞箱75は第5図の場合同様に、管70上で撓動させられるように支持されている。空洞箱75に別の可動支持手段(図示せず)を備えさせることもできる。

第6図及び第6A図は別のプラズマ反応器装置を示し、本装置では管80を石英製支承具81に、ノズル80aに対するプラズマ82の位置を変更できるように任意に撓動可能に支承させている。空洞箱85も、管80に対し相対的に移動させられるように支持されている。管80の外周と支承具81の内周間にOリング(図示せず)を配設す

ることができる。管80は気体導入口80bを有する。支承具81は、処理すべき基板84を支持するホルダー83を内嵌する処理チャンバー88上に、該チャンバー88との間を密封した関係として据付けられている。管80の軸線d-dは基板84に向けられている。金属製の空洞箱85は無線周波数波を提供するように用いられ、管80内のプラズマ82のモードと位置を決定する撓動短絡子86を含む。支承具81中で管80を動かすことにより管80内のプラズマ82の位置が決定され、その好ましい位置はノズル80aに隣接した位置である。空洞箱85内に無線周波数波を結合するためには、位置調整可能なプローブ87が用いられる。

第7図及び第7A図は、石英管90を処理チャンバー98上に据付けてあるプラズマ反応器装置を示している。管90はノズル90aと気体導入口90bをもつ。管90の外周には金属製の無線周波数波空洞箱91が配置され、空洞箱91内には、管90内のプラズマ94を位置調整するため

の2個の撓動短絡子92、93が設けられている。ねじ付け部材92a、93aが、短絡子92、93をそれぞれ動かすために用いられている。短絡子92、93は管90内でプラズマを位置付けるための比較的容易な手段であり、好ましいプラズマ位置はノズル90aに隣接した位置である。空洞箱91中に無線周波数波を結合するためには、位置調整可能なプローブ95が用いられる。反応チャンバー98内で基板97を支持するためにはホルダー96が用いられている。管90の軸線e-eは基板97に向けられている。

この発明のマイクロ波プラズマ印加器はdc及びrfプラズマトーチ、ジェット、及び熱プラズマに代えて利用することができる。これらの用途には窒素化、微細粉末の製造及び物質の精製のような化学反応も含まれる。

微細粉末はプラズマ中、或は反応チャンバー中に供給することができる(R. M. Young及びE. Pfender; Plasma Chemistry and Plasma Processing 5, 1-31 (1985) - "Generation and Behavior

of Fine Particles in Thermal Plasmas(熱プラズマ中での微細粉末の生成と挙動)」。若干の具体例を次に掲げる。

(1). 低コスト素材からの高品質粉末。これらの粉末は焼結セラミックスのような粉末冶金に用いられる。例えば不規則な形状及び寸法を有するアルミナ粉末を反応チャンバー58中に注入して、アウトプットに球状アルミナ粉末を得る。

(2). 金属鉱石及び酸化物の分解。例えば風信子石砂(zircon sand)を反応チャンバー58中に注入して、ケイ酸ジルコニウムを製造する。またアルミナをプラズマ中に注入して、アルミニウムを得る。

(3). 反応チャンバー58に金属アルミニウム粉末を導入しアンモニアを加えて、窒化アルミニウムを得る。また四塩化チタンを反応チャンバー58中に注入して、白色顔料である二酸化チタンを得る。

(4). 窒化物、炭化物及びホウ化物の製造目的で、反応チャンバー58中においてプラズマと粉末を

組合せる。

本装置はまた、チタンの窒化のような金属表面処理にも利用することができる (O. Matsumoto et. al.: Plasma Chemistry and Plasma Processing 4, 33-42 (1984) - 「Nitriding of Titanium with Plasma Jet Under Reduced Pressure (減圧下でのプラズマジェットによるチタンの窒化)」)。

本プラズマ印加器はさらに、スベッタリングにも用いることができる。一例を挙げるとターゲットにビームを照射して粒子を除去し、その粒子を別の表面に析出させる。粒状物質をターゲットとして用いることも可能である。

プラズマ閉込め手段は、マイクロ波に対しては透明 (透過性) であるが高圧に耐える素材から製作される。適当した素材例としては石英及び窒化ホウ素がある。ノズルはプラズマ閉込め手段と同一素材、或はマイクロ波に対し必ずしも透明であるとは限らない素材から、製作される。後者の素材例としてはステンレス鋼、鉛及び銅がある。

ある。

第7図は第7の実施例を示す模式的縦断正面図、第7A図は第7図の7A-7A線に沿う断面図である。

10…空洞箱、11…摺動短絡子 (プレート)、12…プローブ、13…石英管、14…磁石、15…プラズマ、15a…プラズマ、16…ノズル、17…基板、18…支持具 (ホルダー)、19…導管、21…反応チャンバー、22…石英製半球体、30…石英管、30a…導入口、31…プラズマ、32…ノズル、33…基板、34…支持具 (ホルダー)、35…反応チャンバー、36…導波管、37…摺動短絡子、38、39、40…整合スタブ、50、51…マイクロ波放電印加器、52、53…プラズマ、54、55…管、56、57…ノズル、58…反応チャンバー、58a…ポート手段、58b…弁、59…基板、60…支持具、61、62…高圧放電領域、63…低圧反応領域、64、65…摺動短絡子、66、67…空洞箱、68、69…プローブ、70…石

4. 図面の簡単な説明

第1図は第1の実施例を示す模式的縦断正面図、第1A図は第1図の1A-1A線に沿う断面図である。

第2図は第2の実施例を示す模式的縦断正面図、第2A図は第2図の2A-2A線に沿う断面図である。

第3図は第3の実施例を示す模式的縦断正面図、第3A図は第3図の3A-3A線に沿う断面図である。

第4図は第4の実施例を示す模式的縦断正面図、第4A図は第4図の4A-4A線に沿う断面図、第4B図は第4図の一部を異なつた状態で面した拡大図である。

第5図は第5の実施例を示す模式的縦断正面図、第5A図は第5図の5A-5A線に沿う断面図、第5B図は第5図に図示の装置を他の使用状態で示す模式的縦断正面図である。

第6図は第6の実施例を示す模式的縦断正面図、第6A図は第6図の6A-6A線に沿う断面図で

石英管、70a…ノズル、70b…気体導入口、71…処理チャンバー、72…支持具、73…被処理物質 (基板)、74…プラズマ、74a…プラズマ、75…空洞箱、76…プローブ、77…摺動短絡子、80…管、80a…ノズル、80b…気体導入口、81…石英製支承具、83…ホルダー、84…基板、85…空洞箱、86…摺動短絡子、87…プローブ、88…反応チャンバー、90…石英管、90a…ノズル、90b…気体導入口、91…空洞箱、92、93…摺動短絡子、94…プラズマ、95…プローブ、96…ホルダー、97…基板、98…反応チャンバー。

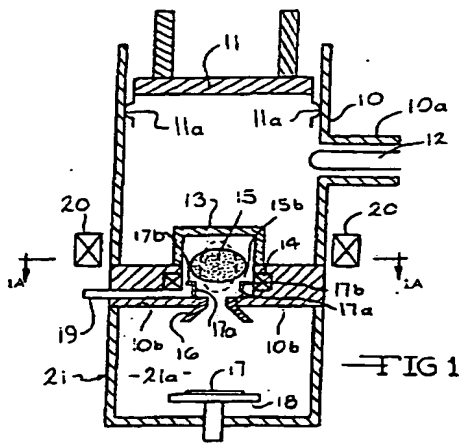


FIG. 1

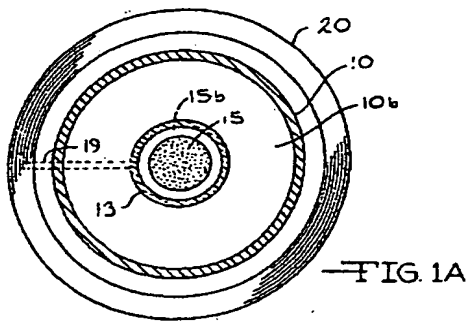


FIG. 1A

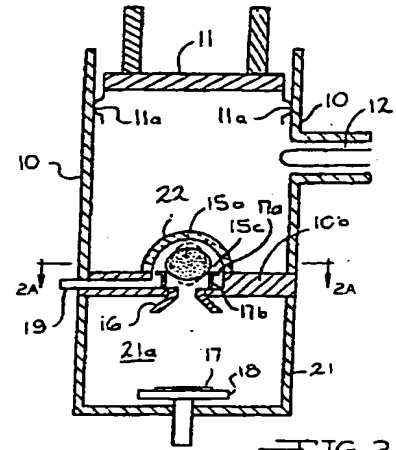


FIG. 2

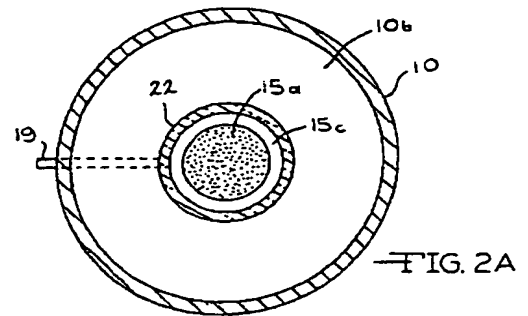


FIG. 2A

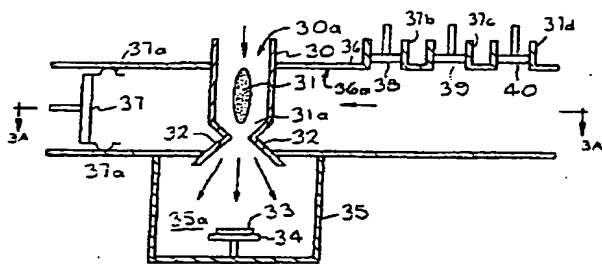


FIG. 3

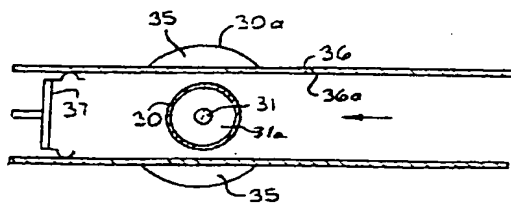


FIG. 3A

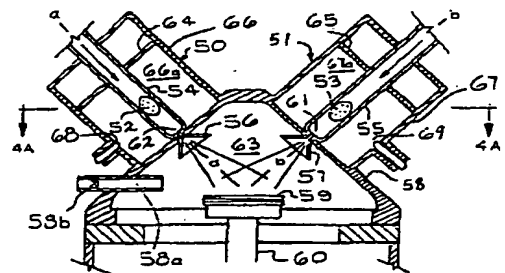


FIG. 4

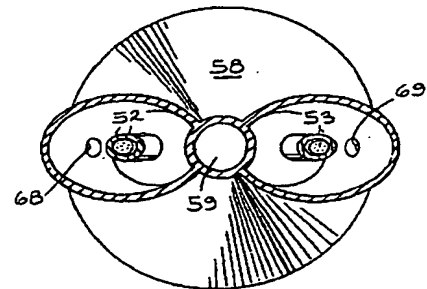


FIG. 4A

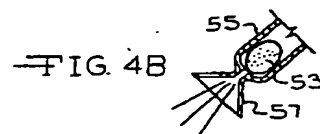


FIG. 4B

